

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-181701

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月16日

G 02 B 1/10

A

8106-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 反射防止膜の製造方法

⑯ 特 願 平1-1765

⑰ 出 願 昭64(1989)1月7日

⑱ 発 明 者 大 脇 泰 人 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 宮 崎 司 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 祢 垣 元 邦 夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

反射防止膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 電子ビーム型真空蒸着装置において、屈折率が1.50～1.80のプラスチック透明基材の表面に、この基材の表面側から順次、蒸着材料の加熱源となる電子ビームの投入パワーを変えることによって、同種の無機質酸化物材料により、第1層と第2層との屈折率差( $n_2 - n_1$ )が $0.05 \leq (n_2 - n_1) \leq 0.20$  (ただし、 $n_2 > n_1$ )となるように、屈折率 $n_1$ が $1.95 \leq n_1 \leq 2.10$ の第1層と屈折率 $n_2$ が $2.00 \leq n_2 \leq 2.20$ の第2層とからなる高屈折率薄膜層を形成し、さらにその上に上記の2層とは別種の無機質酸化物材料により屈折率 $n_3$ が $1.45 \leq n_3 \leq 1.47$ の第3層からなる低屈折率薄膜層を形成することにより、上記第1層、第2層および第3層の屈折率 $n_1, n_2, n_3$ に対応する光学的膜厚 $d_1, d_2, d_3$ が $n_1 d_1 - n_2 d_2 = n_2 d_2 - n_3 d_3 = \lambda_0 / 4$  ( $\pm \lambda_0 /$

20) (ただし、 $\lambda_0$ は設計波長で、 $480 \text{ nm} \leq \lambda_0 \leq 560 \text{ nm}$ )である反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はプラスチック透明基材の表面に高屈折率薄膜層と低屈折率薄膜層とを組み合わせ形成させた反射防止膜の製造方法に関する。

(従来の技術)

反射防止膜としては、従来より、プラスチック透明基材を用いて、この基材の表面に基材の屈折率より大きい屈折率を有する高屈折率薄膜層を第1層として形成し、さらにこの上に基材の屈折率より小さい屈折率を有する低屈折率薄膜層を第2層として形成した2層膜からなるものがすぐれた反射防止効果を示すものとして知られている。

この2層膜において、第2層を構成する低屈折率材料としては、安定な無機質酸化物の中で最も低い屈折率を持つ $\text{MgF}_2$ が最適であるが、基材としてプラスチックを用いる場合その耐熱性から

BEST AVAILABLE COPY

低温で蒸着を行う必要があるため、この場合硬度不足のMgF<sub>2</sub>薄膜しか得られず、耐久性のある反射防止膜は得られない。

一方、この出願人は、耐久性のあるSiO<sub>2</sub>薄膜を最外層として、上記従来の2層膜とほぼ同等の反射防止効果が得られる3層膜からなる反射防止膜を提案し、特願昭63-86497号として既に出願している。

この3層膜からなる先行発明に係る反射防止膜は、プラスチック透明基材として屈折率が1.50～1.80の範囲のものを用い、この基材の表面側から順次、屈折率 $n_1$ が $1.95 \leq n_1 \leq 2.10$ の無機質酸化物薄膜からなる第1層と、屈折率 $n_2$ が $2.00 \leq n_2 \leq 2.20$ である無機質酸化物薄膜からなる第2層とを、上記第1層と第2層との屈折率差が $0.05 \leq (n_2 - n_1) \leq 0.20$ となるように設けて、この両層により高屈折率薄膜層を構成させ、さらにこの第2層上に屈折率 $n_3$ が $1.45 \leq n_3 \leq 1.47$ である無機質酸化物薄膜からなる第3層、すなわち低屈折率薄膜層を形成して、

より、第1層として屈折率 $n_1 = 2.0$ のZrO<sub>2</sub>薄膜を、第2層として屈折率 $n_2 = 2.1$ のZrO<sub>2</sub>薄膜を形成するといった方法である。

(発明が解決しようとする課題)

しかるに、このような方法で第1および第2の層を形成する場合、反応性スパッタリング時の酸素ガス導入量に対する屈折率の変化があまりに敏感であるために、微量の酸素ガス導入量の変動により、得られる屈折率が設定値からかなりずれてしまい、目的とする所望の2種の屈折率を安定して得にくいという難点があつた。特に、無機質酸化物薄膜を連続して形成する場合には、酸素ガスの導入量を制御することは技術的に極めて困難なため、所望の屈折率を安定して得ることはなかなかできなかった。

この発明は、上記の先行発明の問題点に鑑み、3層膜における高屈折率薄膜層を構成させるための第1および第2の層を、同種の無機質酸化物材料を用いて、その屈折率差が既述のとおりとなるように、前記した酸素ガス導入量の調整法とは異

これらの屈折率 $n_1, n_2, n_3$ に対応する光学的膜厚 $d_1, d_2, d_3$ を設計波長 $\lambda_0$ が $480\text{nm} \leq \lambda_0 \leq 560\text{nm}$ の範囲において $\lambda_0/4 (\pm \lambda_0/20)$ となるようにしたものである。

ところが、この3層膜の構成において、第1層の屈折率 $n_1$ が $1.95 \leq n_1 \leq 2.10$ 、第2層の屈折率 $n_2$ が $2.00 \leq n_2 \leq 2.20$ で、その屈折率差が $0.05 \leq (n_2 - n_1) \leq 0.20$ となるような第1層および第2層の無機質酸化物材料の組み合わせは、それほど多くはない。

このため、上記の先行発明では、蒸着材料に金属ターゲットを用いて、酸素ガスを導入しながらの反応性スパッタリングにより無機質酸化物薄膜を形成するにあたり、酸素ガスの導入量を変えることによつて無機質酸化物薄膜の酸化度を調整し、これによつて屈折率の異なる前記第1および第2の層を形成するという方法につき言及している。たとえば、Zrターゲットを用い、酸素ガスを導入した反応性スパッタリングにより、ZrO<sub>2</sub>薄膜を形成するに際し、その酸化度を変えることに

なる特定の手法で形成することにより、品質の安定した反射防止膜を有利に得る方法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、電子ビーム型真空蒸着装置を使い、無機質酸化物材料を蒸発させるための電子ビームの投入パワーを変えることにより、同種の無機質酸化物材料から異なる屈折率の無機質酸化物薄膜が得られることを知り、この方法を前記した第1および第2の層の形成に応用することによつて所望の屈折率が安定して得られるものであることを見出し、この発明を完成するに至つた。

すなわち、この発明は、電子ビーム型真空蒸着装置において、屈折率が1.50～1.80のプラスチック透明基材の表面に、この基材の表面側から順次、蒸着材料の加熱源となる電子ビームの投入パワーを変えることによつて、同種の無機質酸化物材料により、第1層と第2層との屈折率差 $(n_2 - n_1)$ が $0.05 \leq (n_2 - n_1) \leq 0.20$  (ただ

し、 $n_2 > n_1$  ) となるように、屈折率  $n_1$  が  $1.95 \leq n_1 \leq 2.10$  の第1層と屈折率  $n_2$  が  $2.00 \leq n_2 \leq 2.20$  の第2層とからなる高屈折率薄膜層を形成し、さらにその上に上記の2層とは別種の無機質酸化物材料により屈折率  $n_3$  が  $1.45 \leq n_3 \leq 1.47$  の第3層からなる低屈折率薄膜層を形成することにより、上記第1層、第2層および第3層の屈折率  $n_1, n_2, n_3$  に対応する光学的膜厚  $d_1, d_2, d_3$  が  $n_1 d_1 = n_2 d_2 = n_3 d_3 = \lambda_0 / 4$  ( $\pm \lambda_0 / 20$ ) (ただし、 $\lambda_0$  は設計波長で、 $480 \text{ nm} \leq \lambda_0 \leq 560 \text{ nm}$ ) である反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法に係るものである。

#### (発明の構成・作用)

以下、この発明の反射防止膜の製造方法を図面に基づき説明する。

第1図は、この発明の製造方法に用いる電子ビーム型真空蒸着装置の概略構成を示すもので、1は真空槽、2は蒸着材料、3は投入パワーのコントロールが可能に構成された上記材料2の加熱源

の材料からなる屈折率  $n_2$  が  $2.00 \leq n_2 \leq 2.20$  の第2層13とで構成されて、かつこれら両層の屈折率の差が  $0.05 \leq (n_2 - n_1) \leq 0.20$  となる高屈折率薄膜層が形成され、さらにこの上に低屈折率薄膜層として屈折率  $n_3$  が  $1.45 \leq n_3 \leq 1.47$  の第3層14が形成されたこの発明に係る反射防止膜が連続的に製造される。

この反射防止膜は、各層の屈折率  $n_1, n_2, n_3$  に対応する光学的膜厚  $d_1, d_2, d_3$  が、設計波長  $\lambda_0$  が  $480 \text{ nm} \leq \lambda_0 \leq 560 \text{ nm}$  の範囲において、 $\lambda_0 / 4$  ( $\pm \lambda_0 / 20$ ) として設定されたものであつて、上記第1および第2の層が電子ビームの投入パワーの違いによつて上述したとおりの所望の屈折率差に正確に設定されていることにより、3層膜として期待されるすぐれた反射防止効果を発揮する。

この発明の上記方法において、用いるプラスチック透明基材11としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフエニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタ

となる電子ビーム銃、4は巻き出しプラスチックフィルムロール、5は巻き取りプラスチックフィルムロール、6は蒸着用ロール、7~10はピンチロールである。

この装置において、ロール4、5間に架設されて蒸着用ロール6上を一定速度で走行するプラスチック透明基材11の表面に、電子ビーム銃3を用いて蒸着材料2を蒸着させる。蒸着の手順としては、最初に蒸着材料2として高屈折率酸化物材料を選択し、これをまず低パワーの電子ビームで蒸着して第1の層を連続形成し、ついで走行方向を反転したうえで高パワーの電子ビームで蒸着して第2の層を連続形成する。その後、蒸着材料2を低屈折率酸化物材料に変え、走行方向を再び反転したうえで、所定パワーの電子ビームで蒸着して第3の層を連続形成する。

この方法により、第2図に示すように、屈折率が  $1.50 \sim 1.80$  のプラスチック透明基材11の表面に、屈折率  $n_1$  が  $1.95 \leq n_1 \leq 2.10$  の無機質酸化物薄膜からなる第1層12とこれと同種

レート (PET) などの厚みが一般に  $10 \sim 200 \mu\text{m}$  程度のプラスチックフィルムが挙げられる。

この基材11の表面に形成される上記第1層12および第2層13からなる高屈折率薄膜層を構成する酸化物材料としては、化学的、物理的な耐久性などにすぐれる酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) が最適であるが、他に酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) なども用いられる。また、この上に形成される第3層14からなる低屈折率薄膜層を構成する酸化物材料としては、耐摩擦性や耐久性にすぐれる酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) が最適である。

第1層12および第2層13の形成に際し、電子ビーム銃3の投入パワーを具体的にどの程度にするかは、蒸着材料や蒸着速度、真空度などの蒸着条件により相違するから、一概には決められない。一例として、蒸着材料として酸化ジルコニウムを用いる場合、電子ビームの投入パワーをたとえば第1層12の形成時で  $250 \sim 320 \text{ mA}$ 、 $10 \text{ kV}$ 、第2層13の形成時で  $330 \sim 400$

BEST AVAILABLE COPY

mA、10kVとなるようにするのがよい。このときの真空度は $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-4}$  Torr、蒸着速度は0.5～2m/分程度である。

#### (発明の効果)

以上のように、この発明の方法では、蒸着材料の加熱源となる電子ビームの投入パワーを変えるだけで、同種の無機質酸化物材料から屈折率の異なる第1および第2の層よりなる高屈折率薄膜層を形成でき、この方法には前記した酸素ガス導入量の調整による屈折率制御というような不安定な要因が全くなく、所望屈折率の無機質酸化物薄膜を長時間にわたり安定して形成できることから、反射防止効果と生産性との大幅な改善を図りうる反射防止膜の製造方法を提供できるものである。

#### (実施例)

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

##### 実施例1

プラスチック透明基材として屈折率 $n = 1.69$ 、厚み $100 \mu\text{m}$ のPETフィルムを用いて、その

一面が蒸着面となるように、巻き取り式電子ビーム型真空蒸着装置内にフィルムロールをセットし、この装置内が $8 \times 10^{-5}$  Torrになるように排気したのち、ZrO<sub>2</sub>ペレットをターゲットとして、電子ビーム投入パワー300mA、10kVの真空蒸着により、上記PETフィルム上に第1層として屈折率 $n_1 = 2.0$ 、光学的膜厚 $d_1 = 66 \text{ nm}$ のZrO<sub>2</sub>薄膜を形成した。

つぎに、この第1層の上に、電子ビーム投入パワーを340mA、10kVとした真空蒸着により、屈折率 $n_2 = 2.1$ 、光学的膜厚 $d_2 = 63 \text{ nm}$ のZrO<sub>2</sub>薄膜からなる第2層を形成した。

さらに、この第2層の上に、SiO<sub>2</sub>をターゲットとして、電子ビーム投入パワー300mA、10kVの真空蒸着により、屈折率 $n_3 = 1.46$ 、光学的膜厚 $d_3 = 90 \text{ nm}$ のSiO<sub>2</sub>薄膜を第3層として形成した。

このようにして作製したPETフィルムを基材とする3層反射防止膜につき、各波長に対応する分光反射率特性を調べたところ、第3図に示され

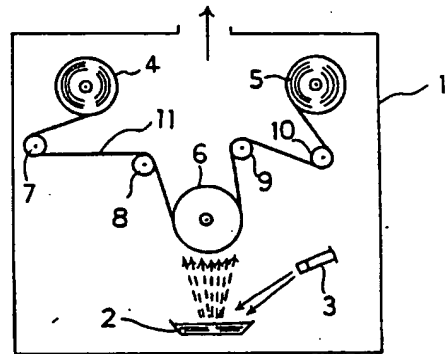
るとおりであつた。この図から、上記の方法により反射防止効果にすぐれた反射防止膜を安定して製造しうるものであることがわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

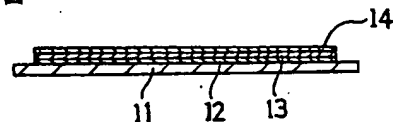
第1図はこの発明の方法に用いる電子ビーム型真空蒸着装置の一例を示す概略図、第2図はこの発明の方法により得られる反射防止膜の構成例を示す断面図、第3図は実施例1の反射防止膜の分光反射特性を示す特性図である。

1～10…電子ビーム型真空蒸着装置、2…蒸着材料、3…電子ビーム銃、11…プラスチック透明基材、12…第1層、13…第2層、14…第3層

第1図



第2図

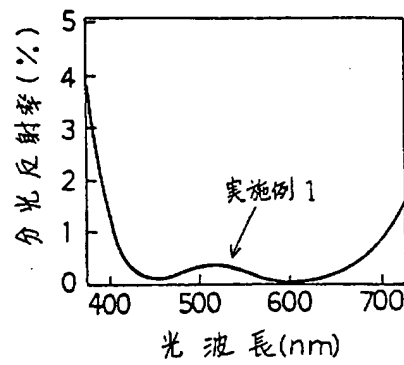


特許出願人 日東電工株式会社  
代理人 弁理士 弥豆元 邦夫



1～10: 電子ビーム型真空蒸着装置  
2: 蒸着材料 3: 電子ビーム銃  
11: プラスチック透明基材 12: 第1層  
13: 第2層 14: 第3層

第 3 図



特許庁  
登録商標  
Copyright

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**